

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-021604

(43)Date of publication of application : 28.02.1981

---

(51)Int.Cl. B01D 13/00

---

(21)Application number : 54-095086

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.07.1979

(72)Inventor : UEMURA TADAHIRO

HARUMIYA NORIO

KURIHARA MASARU

---

### (54) SEPARATION OF LIQUID BY SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To maintain the separating capacity of the semipermeable composite membrane for a long period of time by adding a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and a manometric agent for ions of heavy metal to a treating liquid in the separation and recovery of inclusions from liquid by a reverse osmosis method using the specific semipermeable composite membrane.

CONSTITUTION: In the manufacture of pure water by recovering valuables present in industrial water, sea water, etc., the semipermeable thin membrane consisting of a bridged polymer of furfuryl alcohol is formed on the surface of a porous supporting membrane consisting of polysulfone by coating it with an aqueous solution containing furfuryl alcohol and an acid catalyst, e.g., sulfuric acid, followed by polymerization by heating, and the composite membrane thus obtained is used as a barrier layer. In this case, to the treating liquid 5W100ppm of a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and 20W500ppm of the heavy matalian manometric agent, e.g., ethylenediamine tetraacetic acid, etc., are added. Thus, the separating capacity of the said composite membrane can be maintained for a long period of time.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-21604

⑫ Int. Cl. 3 ⑬ 識別記号 ⑭ 延内整理番号 ⑮ 公開 昭和56年(1981)2月28日  
 B 01 D 13/00 102 7433-4D

⑯ 発明の数 1  
 ⑰ 難査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑪ 半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

⑫ 特願 昭54-95086

⑯ 発明者 岸原俊

⑬ 出願 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ

⑭ 発明者 植村忠廣

株式会社滋賀事業場内

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

⑮ 出願人 東レ株式会社

⑯ 発明者 春宮紀穂

東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

## 明細書

## 1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

## 2. 技術分野の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフラルアルコールを主成分とする高分子複合体からなる半透性複合膜を設けた複合膜を用いて液体を分離する範囲して、被処理原液に強酸強塩、並混酸強塩およびまたは亜硝酸ガスならびに重金属イオンの抑制剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

## 3. 発明の前段文説明

本発明は特徴の半透性複合膜を用いて逆浸透法により半透性膜を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、酢酸セルロース膜に代表されるロブ (Loeb) 膜とポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルローズ、硝酸セルローズなどからなる支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールの架橋高分子からなる隔壁を設けた複合膜 (米国特許第3926798号)、ベリアミド系支持体膜上に環状ポリニチレンイミンからなる隔壁層を設けた半透性複合膜 (特開昭52-127481号公報) などに代表される半透性の複合膜 (コンポジット・メンブラン) が知られているが、特記する本複合膜は酢酸セルロース膜のロブ型膜にくらべて、酸、アルカリおよび強酸物による耐水分解を受け難く、乾燥による脆性強度の低下がないこと、さらには支持体膜と隔壁層を構成する半透性複合膜が水溶性であり、固溶性の性質が

特許50-21604(2)

背景。該アム系複合膜の選択性分離能を低下させることなく、工業的に逆浸透分離膜として使用し得る本発明を見出したものである。

すなわち、本発明の目的はアム系複合膜の選択性分離能を長期間に亘り、実質的に低下させることなく、複合膜を液体分離する方法を提供するにある。他の目的はアム系複合膜を逆浸透膜とする液体分離法において、尚に行き渡りや操作を必要とせず、大規模な液体分離手段として容易に実施できる液体分離膜を提供するにある。

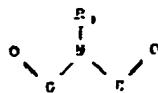
このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的には以下に詳述する方法によつて工業的に有利に達成することができる。

本発明に用いられる逆浸透膜はアム系複合膜であり、具体的には前記米国特許第3926798号明細書に記載されているポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、好ましくは、ポリスルホンからなる支撑体

- 4 -

膜上にフルフリルアルコールと強酸などの脱離能を有する水溶性を帯びて加熱重合せしめ、フルフリルアルコールの環状重合体からなる薄膜を形成せしめた複合膜。フルフリルアルコールとイソシヤヌル酸、イノシトール、ソルビトールなどの多価アルコールならびに脂肪からなる復元成分を含む溶液を支撑体膜上に塗布し、加熱重合せしめて得られる複合膜を擧げることができる。特に本発明に用いるアム系複合膜としては本発明者が先に提案した特願昭3-14046号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

式の一様式 A で示される化合物



またはグリシンジル基を有する炭素数 2 ~ 5 の有機酸である)

・前記 A の化合物の分子間複合物

・前記 A の化合物と炭素数 2 ~ 3 のエポキシ化化合物、炭素数 2 ~ 8 の多価フルコール、ポリニテレンオキサイドまたはカルムアルデヒドから選ばれる少なくとも 1 種との複合物  
前記 A の分子間複合物と炭素数 2 ~ 8 の多価アルコール、炭素数 2 ~ 17 の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびクトラヒドロフルリルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種との混合物

前記 A の化合物の具体例としては、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸(以下、THBIC と略す)、ビス(2-ヒドロキ

THEICを用いた場合には、THEICに少量の水を加え四熱してペースト状にし、成形錠として直径を加え、140℃で10分間加熱後液圧下で生成水を含む瓶内の水を除去することにより、THEICの分子間結合物が得られる。

出発原料の1つであるニボキシ化合物の具体例としては、ユナレンオキサイド、ブロビレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエテレングリコール、グリセリン、ソルビトール、イノントールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、ジユウ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

脂肪酸としては、脂肪酸も好ましいが、その中でステンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸、堿基等も使用できる。反応分子と脂肪酸との量比は、その組合せにより最適化することが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の反応成分を

- 7 -

重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸カルシウムなどを示すことができるが、好ましくは、重亜硫酸ソーダ(53%)がよい。

また、重金属イオン封鎖剤としては、鉄、錫、ニッケル、マンガンなどの重金属イオンに配位するもの、例えば、エテレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、クエン酸、草酸、ニトリコ三酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、ローフエナントリオリン、ヒドロキシルアミン等があり、好ましくは、アミノ酸とカルボン酸類を含むペレート配位子を有するEDTA、草酸などの多価基酸、クエン酸などのヒドロキシン酸がよい。

被処理原液への重亜硫酸かおよび/または重亜硫酸カルシウムの添加量に含まれる塩素、

### 特開昭56-21604 (3)

用いた場合には1:0.5~1:1程度とするのが良い。

生成には特記の反応成分、即ち錠。木もしくは水溶性有機溶剤の他に、支持体を劣化させない溶剤(ポリスルホン支持体の場合には、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソブロパノール等)が用いられてもよく、また支持体表面のぬれ性を向上させて錠を均一に付着させるため界面活性剤(例えばアンオン界面活性剤、ノンイオン界面活性剤)などが用いられてもよい。

本発明の特徴はこのようなフルフルアルコールを主成分とする架橋化合物からなる導管を隔壁として設けた半透性膜の最適した選択性、性能を長期間に亘り維持するため、海水や工業用水などの被処理原液中に重亜硫酸、重金属酸かおよび/または重亜硫酸カリウムおよび重金属イオン封鎖剤を添加するものである。

ここで、重亜硫酸としては、例えば重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸カルシウムなどを挙げることができます。ニトロ亜硫酸塩としては

- 8 -

で添加量を決定するのがよいが、通常の海水の場合には0~1000ppm、好ましくは20~500ppmの範囲量でよい。

本発明によつてPVA系複合膜の導管分離率が長期間に亘り低下せず、安定した液体分離が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、PVA系複合膜は被処理原液中で重亜硫酸かおよび/または重金属酸かおよび/または重亜硫酸カリウムで重亜硫酸イオン封鎖剤を添加しなければ、被処理原液中に塩素が含有されていなくてもその選択性が低下することを対えると被処理原液中の塩素がまた選択性の劣化が生じると考えられる。もちろん、重亜硫酸かおよび/または重亜硫酸と重金属イオンをそれぞれ単独で被処理原液中に添加しても、PVA系複合膜の選択性の低下をさめがれないと被処理原液

は基盤上制約となることは明らかであり、工業的ではない。

さらに既くべきことには、本発明においては、必ずしも粗処理廃水の蓄存槽容積に見合う量の重鉛酸塩および/又は重亜鉛酸塩を添加しなくても重金属性イオン封鎖剤が共存すれば、ドム系複合塩の活性能の低下を顎著に抑制できるという点であり、したがつて、重鉛酸塩および/又は重亜鉛酸塩の添加量を可及的に少くすることができます。

これに対して本発明によれば、

山 粗塩率が少なくとも9.8%、透過水透度が少くとも0.03 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日という緩れた選択分離能を有するドム系複合塩を用いて粗処理廃水を長時間液体分離しても、その初期の活性能が著しく低下しない。

山 選択分離にあらかじめ所望の重鉛酸塩および/又は重亜鉛酸塩ならびに重金属性イオン封鎖剤を添加しておらずで顎著的に長時間液体分離選択性を行なえばよく、操作が簡便で、省

- 11 -

特開昭56- 21604(4)

別装置を必要とせず、従来の逆浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

など下へ系複合塩の実用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

55%の塩化ナトリウム、500 ppmのエチレンジアミン四酢酸ナトリウム(EDTA)、30 ppmの重鉛硫酸ナトリウムを含む次回路をpH 6.5に調整して、逆浸透膜の評価試水とし、循環方式で、スルホン化ポリフルフラルニール系逆浸透膜(米国特許 第3926798号によつて作つた)の性能を連続的に測定した。24時間後の活性は、食塩挿入率9.3%、透水量0.30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であつた。測定を2000時間継続して、評価したこと、食塩挿入率9.3%、透水量0.29 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日とほとんど変化しなかつた。この間原水は約1日毎に新しいものと交換して、蓄積する汚れを防いだ。

- 12 -

つた。

特開昭56- 21604(4)

比較例 1

EDTAを全く加えない以外は、実施例1と同じ様、同じ運転を行なつた。24時間後、食塩挿入率9.40%、透水量0.28 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であつたが逆に2000時間後食塩挿入率9.7%、透水量0.30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日となり、食塩挿入率は材質されなかつた。

実施例 2

実施例1のEDTAの代りにタニン酸500 ppmを加えた原水を用いて、実施例1と同じ運転を行なつた。24時間後食塩挿入率9.35%、透水量は2.3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であつたが逆に、3000時間後も実質的に維持された。

比較例 2

実施例1において、重鉛硫酸ナトリウムを加え

第 61 9.10 発行

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 95086 号(特開昭 56-21604 毎, 昭和 56 年 2 月 28 日発行 公開特許公報 56-217 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 ? (1)

Int. C.I.	識別記号	府内整理番号
B01D 13/00	102	3014-40

## 手 続 補 正 書

昭和 年 6 月 18 日

特許庁長官 宇賀 道雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 95086 号

## 2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 館地

名称 (315) 廣 レ 株 式 会 社

代表取締役社長 伊 橋 昌 義

## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の箇

および「発明の詳細な説明」の箇

## 7. 補正の内容

## 別 紙

## 特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離するに際して、該処理原液に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。

「亜硫酸ガスは水に添加すると水のOHによって重亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り扱い上亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で添加するの

THIS PAGE BLANK (USPTO)